

新型含 silole 聚咔唑的合成及其高效率红色发光二极管研究*

刘治田 邹建华 陈军武** 刘永强 彭俊彪 曹 镛

(华南理工大学高分子光电材料与器件研究所 特种功能材料教育部重点实验室 广州 510640)

摘 要 合成了一种 3,4-位为三苯胺的新型 silole 单体(TST)及其与 *N*-己基-3,6-咔唑(Cz)组成的共聚物 PCz-TST,其中 TST 的含量变化为 1% ~ 20% . PCz-TST 的重均分子量介于 9000 ~ 10600 之间,而多分散系数在 1.3 ~ 1.5 之间.研究了共聚物的吸收光谱、电化学性质、光致发光光谱、以及电致发光性能. PCz-TST 的主吸收峰位于 305 nm,归属于咔唑链段的贡献,而 TST 单元的吸收出现在 498 nm.4 种 PCz-TST 的光学带隙在 2.06 ~ 2.18 eV 之间,其光致发光光谱具有明显的能量转移特征,固态薄膜能发出单一的橙光,而电致发光峰位进一步红移,在 604 ~ 645 nm 之间. PCz-TST 的 HOMO 能级在 -4.99 ~ -5.12 eV 之间,与典型的空穴阻挡层 TPBI 能形成大于 1.0 eV 的空穴势垒.在器件结构为 ITO/PEDOT/PCz-TST/TPBI/Ba/Al 的聚合物发光二极管中,TPBI 层能限制激子复合区域并提高复合效率,表现了来自 silole 单元的高效率电致红光,其中 5% TST 含量的共聚物获得了 1.94% 的最大外量子效率. TPBI 的引入还导致了电致发光光谱的红移,从而改善了红光的色纯度.

关键词 聚(3,6-咔唑), silole, 共聚物, 聚合物发光二极管

近年来共轭聚合物由于其特殊的光电性能而受到广泛的关注^[1-5],特别是共轭聚合物在聚合物发光二极管^[3],聚合物太阳能电池^[4]和场效应晶体管^[5]等方面的应用潜力引起了研究者的浓厚兴趣.研究者已发展了一大批各有特色的材料,代表性的共轭聚合物包括聚对亚苯基亚乙烯基(PPV)系列^[1]、聚芴(PF)系列^[6,7]、聚噻吩(PT)系列^[8]、聚咔唑系列等^[9].

主链型聚咔唑包括聚(3,6-咔唑)和聚(2,7-咔唑),两者均具有良好的化学稳定性与空穴传输性,属于宽带隙有机半导体,发蓝光^[9,10].由于聚咔唑及其共聚物的 HOMO 能级约在 -5.2 eV 左右,在有机发光二极管中,空穴容易从氧化铟锡(ITO)阳极或 ITO 被聚(3,4-二氧乙基噻吩:聚对苯乙烯磺酸)(PEDOT)覆盖的阳极实现低势垒注入^[11,12].但以咔唑共聚物为发光层的有机发光二极管采用常规的器件结构(ITO/PEDOT/咔唑共聚物/Ba/Al)却不容易获得高效率^[11-17].电子与空穴注入的不平衡以及载流子的复合区域太接近阴极引起激子淬灭是十分可能的原因^[11,12],为此在咔唑共聚物发光层和金属电极之间加入一层空穴阻挡层,如 1,3,5-三(*N*-苯基-苯并咪唑-2-基)苯(TPBI,其 HOMO 能级为 -6.2 eV),使注入的载流子能充分地在发光层中复合,以提高电致发光效

率^[18,19].

Silole 是一种五元芳香硅杂环^[20-22]. Silole 小分子材料已展现了独特的聚集诱导发光行为^[21,23]、反常的荧光光谱聚集相态依赖性^[24]、对 TNT 和溶剂气氛敏感的荧光化学传感能力^[25,26].某些 silole 小分子在有机发光二极管中用作发光层和电子传输层也有出色的表现^[21,27].对含 silole 聚合物的研究近来也颇受重视,聚集诱导发光和化学传感器性质、以及在聚合物发光二极管、聚合物太阳能电池、场效应晶体管中的应用相继得以报道^[28-37].含 silole 聚合物在蓝色和绿色发光二极管中已能获得 3% 的外量子效率^[19,34],但红光的效率很低,均低于 0.5%^[33].

将非平面型 silole 杂环^[28]用于构筑含 silole 共轭聚合物,对 silole 的 2,5-位取代基的变化研究已有多个报道^[12,19,33,37],但鲜见有对 silole 的 3,4-位化学结构变化的研究报道.在本研究中,我们将具有空穴传输特性的三苯胺引入到 silole 的 3,4-位,并制备了一系列发红光的含 silole 聚咔唑.该共聚物的 HOMO 能级约在 -5 eV,在采用 TPBI 为空穴阻挡层的聚合物发光二极管中,载流子复合能力大幅提高,获得了外量子效率为 1.94% 的红光发射.

* 2008-09-19 收稿,2008-11-16 修稿.国家自然科学基金(基金号 50773023,50433030,U0634003)资助项目; ** 通讯联系人,
E-mail: psjwchen@scut.edu.cn

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

核磁共振氢谱和碳谱在 Bruker AV 300 上采集. 聚合物分子量在 Waters GPC 2410 凝胶渗透色谱仪上测定. UV 吸收光谱在 HP8453 上测定. 溶液荧光光谱在 Jobin Yvon Fluorolog-3 上测定. 薄膜荧光光谱和电致发光光谱在 Instaspec 4 CCD 上测定. 元素分析在 Vario EL 元素分析仪 (Elementar Co.) 上测定. 在 CHI660A 循环伏安仪上测定聚合物的电化学性质, 测试条件同先前报道^[19]. 实验中所用的化学试剂购自 Aldrich 和 TCI 公司, 直接使用. 化学反应用 THF 经金属钠干燥, 二苯甲酮作为指示剂, 蒸馏得到. 反应用甲苯在使用前先用浓硫酸洗涤直到浓硫酸无色, 再用水洗, 然后用无水氯化钙干燥后常压蒸馏收集 110℃ 馏分, 再经过脱气处理. 单体 *N*-己基-3,6-二溴吡啶(7)和 *N*-己基-3,6-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼酸酯-2-)吡啶 3,6-二溴-*N*-己基吡啶(6)按照文献^[11]的方法制备.

1.2 二甲基-二(三苯胺乙炔基)硅烷的合成

在氮气气氛保护下的 250 mL 反应瓶中, 把 13 mL 正丁基锂 (32.4 mmol, 2.5 mol/L 的正己烷溶液) 滴加到处于在 0℃ 的溶有 8.62 g 4-乙炔基苯基-二苯基胺 (1,32 mmol) 的 80 mL 四氢呋喃溶液中. 混合物在室温下搅拌 30 min, 1.93 mL 二甲基二氯硅烷 (16 mmol) 注射到上混合物中, 再进一步搅拌 30 min. 溶剂在减压下被除去, 剩余物用石油醚/二氯甲烷 (5:1) 作为洗脱溶剂进行硅胶柱层析提纯, 所得产物用正庚烷/甲苯重结晶 (白色固体, 产率 70%). ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, δ): 7.37 ~ 7.25 (m, 12H), 7.14 ~ 7.07 (m, 12H), 6.94 ~ 6.89 (m, 4H), 0.40 (s, 6H).

1.3 1,1-二甲基-3,4-三苯胺基-2,5-双(5-溴-2-噻吩基)silole(5)的合成

将萘 (1.58 g, 12.1 mmol) 溶于 THF (12 mL) 中, 在氮气保护下将金属锂 (84 mg, 12 mmol) 剪成小颗粒加入溶液中, 室温下反应 5 h. 将二甲基-二(三苯胺乙炔基)硅烷 (1.78 g, 3 mmol) 溶于 THF (5 mL) 中, 滴加入反应溶液, 搅拌 10 min 后, 降温至 0℃, 加入 ZnCl₂ (tmen) (tmen = *N,N,N,N*-四甲基乙二胺) (3 g, 12 mmol) 和 THF (20 mL), 反应 1 h 后, 加入 2,5-二溴噻吩 (1.45 g, 6 mmol) 和 PdCl₂(PPh₃)₂ (100 mg, 0.15 mmol), 升温至 55℃, 反应 48

h 后结束反应. 将盐酸 (1 mol/L) 加入反应物中, 乙醚萃取. 有机层用盐水洗涤, 无水 MgSO₄ 干燥, 除去溶剂, 用二氯甲烷/石油醚 (1:8) 混合溶剂进行硅胶柱层析, 得到 964 mg 黄色固体, 产率为 35%. 所得物质再用甲苯/正庚烷混合溶剂重结晶, 得到 750 mg 纯的产物. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, δ): 7.28 (t, 2H), 7.12 (d, 4H), 7.03 (m, 18H), 6.89 (m, 6H), 6.75 (d, 2H), 0.66 (s, 6H). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, δ): 152.92, 147.68, 147.39, 144.70, 132.66, 131.77, 130.64, 129.29, 128.76, 126.99, 124.58, 124.11, 122.72, 113.15, -1.90.

1.4 聚合物的合成

采用 (PPh₃)₄Pd(0) 催化的 Suzuki 反应来进行聚合, 两种二溴单体的总摩尔数与二硼酸酯单体的摩尔数相等. 聚合在氩气保护下进行, 后处理在空气中进行, 总体收率为 70% ~ 78%. 典型聚合反应过程是将 *N*-己基-3,6-二(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼酸酯-2-)吡啶 6 (252 mg, 0.50 mmol), *N*-己基-3,6-二溴吡啶 7 (200.4 mg, 0.49 mmol) 和 1,1-二甲基-3,4-三苯胺基-2,5-双(5-溴-2-噻吩基)silole 5 (9.2 mg, 0.01 mmol) 溶于 5 mL 甲苯中, 加入 1 mL 浓度为 2 mol/L 的 Na₂CO₃ 水溶液, 几滴三辛基甲基氧化铵 (Aliquat 336), 以及催化剂 (PPh₃)₄Pd(0) (2 mg, 0.002 mmol), 在 Ar 气氛下回流 24 h 后, 加入少量的 6 反应 6 h 后再加入溴苯封端. 然后用甲醇沉淀, 再用丙酮洗涤以除去低聚物和催化剂残渣, 真空干燥 24 h, 得到 175 mg 粉红色共聚物 PCz-TST1 (收率 70%). 凝胶渗透色谱 GPC: $M_w = 9300$; $M_w/M_n = 1.3$ (表 1). ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, δ): 8.56 (m, 2H), 7.90 (m, 2H), 7.45 (m, 2H), 4.31 (m, 2H), 1.89 (m, 2H), 1.38 ~ 1.28 (m, 6H), 0.89 (m, 3H). 元素分析 (%): C 86.24, H 7.84, N 5.32, S 0.31 (计算值 C 86.46, H 7.62, N 5.56, S 0.25). UV (THF), $\lambda_{max}/\epsilon_{max}$ (mol⁻¹ L cm⁻¹): 305 nm/6.82 × 10⁴.

1.5 器件的制备与测试

按先前已经报道过的过程^[33,37]制作了器件结构为 ITO/PEDOT/Polymer/Ba/Al 和 ITO/PEDOT/Polymer/TPBI/Ba/Al 两种聚合物发光二极管. 电流-电压特性用 Keithley 236 进行测定, 亮度用校准的硅光电二极管测定. 外量子效率在积分球中进行校正, 并且亮度用 PR-705 校正.

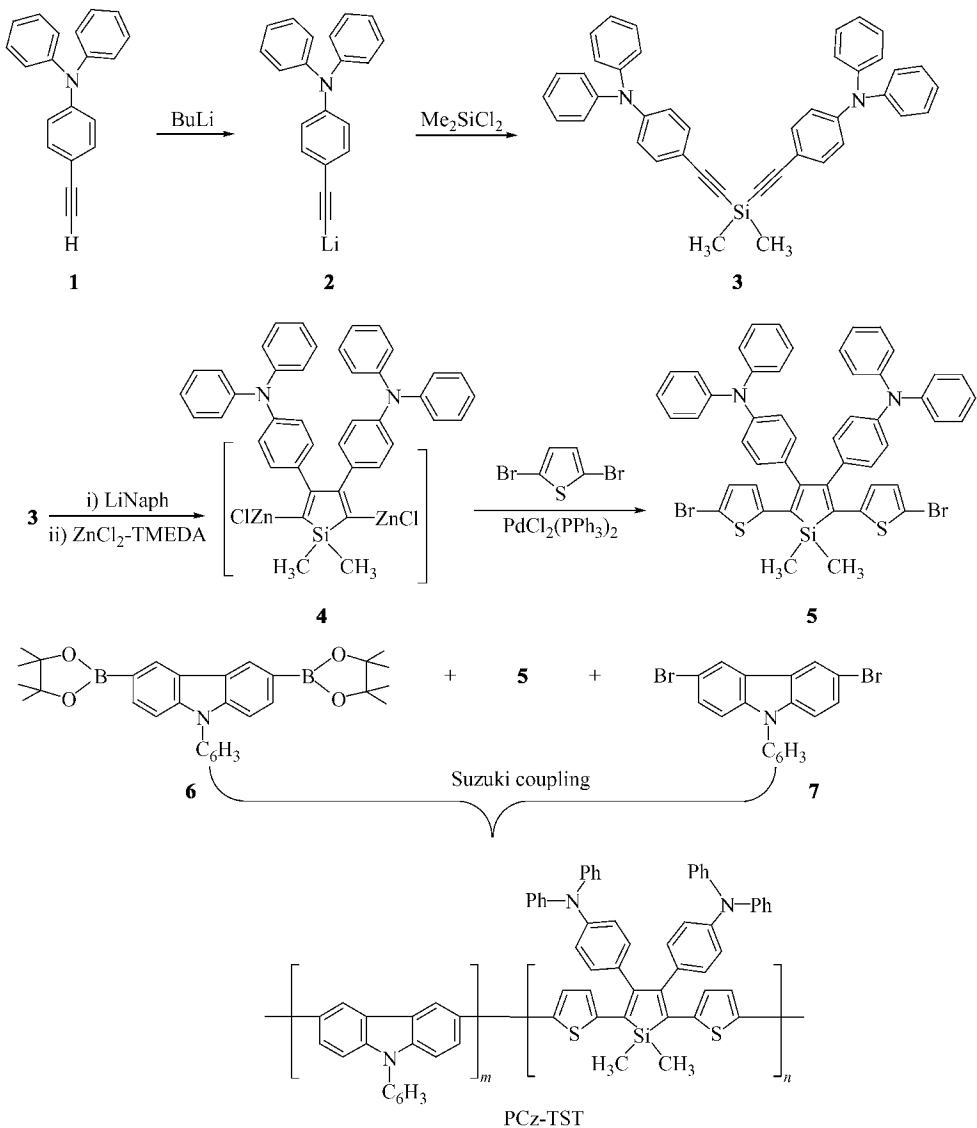
2 结果与讨论

2.1 新型 Silole 单体及其咔唑共聚物的合成

如示意图 1 中所示,4-乙炔基苯基-二苯基胺 (1)经锂化后与二氯硅烷反应得到中间体 3. 这一庞大的二-乙炔基硅烷仍能进行 silole 环化反应^[38],所得的中间体 2,5-二锌代 silole (4)经偶联反应制得二溴代 silole (5),这是一种 3,4-位为三苯胺结构的新型 silole 单体.

Silole-咔唑共聚物 PCz-TST 采用钯催化的 Suzuki 偶联反应制备.两种二溴代单体(二溴代咔唑 7 和二溴代 silole 5)与等量摩尔的咔唑硼酸酯 6

进行反应.我们制备了不同 silole 含量的共聚物——二溴代 silole 5 由占总单体摩尔数的 1%,逐渐增加到 5%、10% 及 20%,所得的 4 种共聚物分别被命名为 PCz-TST1、PCz-TST5、PCz-TST10、PCz-TST20. 元素分析表明,4 种共聚物所测到的碳、氢、氮、硫含量都与按聚合投料量相应的换算数值十分接近(表 1),这说明共聚物的化学组成接近初始投料比例.表 1 同时给出了共聚物的分子量及其分布.4 种共聚物的重均分子量比较接近,介于 9000 至 10600 之间,而多分散性系数为 1.3 ~ 1.5. 所有共聚物均易溶于甲苯、二氯甲烷、四氢呋喃等溶剂中.



Scheme 1 The synthetic routes for dibromosilole 5 and copolymers PCz-TST

2.2 共聚物的吸收光谱

图 1(a) 为共聚物在四氢呋喃溶液中的紫外

可见吸收光谱. PCz-TST1 在 305 nm 附近有一吸收峰,而吸收边位于 397 nm. PCz-TST1 所表现的

Table 1 Molecular weights and elemental analyses of the copolymers

Copolymer	M_w	M_w/M_n	Elemental analysis ^a			
			C	H	N	S
PCz-TST1	9000	1.3	86.24 (86.46)	7.84 (7.62)	5.32 (5.56)	0.31 (0.25)
PCz-TST5	9200	1.3	85.80 (85.64)	7.54 (7.33)	5.24 (5.35)	0.98 (1.17)
PCz-TST10	9700	1.4	84.97 (84.77)	7.26 (7.03)	4.96 (5.13)	1.75 (2.13)
PCz-TST20	10600	1.5	83.14 (83.41)	6.74 (6.55)	4.64 (4.79)	3.25 (3.65)

^a Data given in the parentheses are contents in the feed compositions (leaving groups excluded).

吸收光谱与纯的聚(3,6-咔唑)十分相似^[9], 其原因是共聚物中 silole 单元的摩尔含量低(1%). 对于其它共聚物, 在 498 nm 处出现一个新的吸收峰, 而吸收边红移到 582 nm 附近, 并且该吸收峰的相对强度随 silole 单元含量的增加而不断提高, 因此该吸收峰是共聚物中呈现窄带隙特征的 silole 单元的贡献. 图 1(b) 为共聚物的固态薄膜的

紫外可见吸收光谱, 有关的吸收行为与共聚物在溶液中的表现基本类似, 但 PCz-TST1 在 400 ~ 600 nm 波长范围内表现出了微弱吸收, 同时 PCz-TST5-20 3 种聚合物的吸收边逐渐红移到 600 nm 附近. 根据共聚物薄膜的吸收边的数值可以计算半导体材料的光学带隙, 有关结果列于表 2 中, 4 种共聚物的带隙介于 2.18 eV 至 2.06 eV 之间.

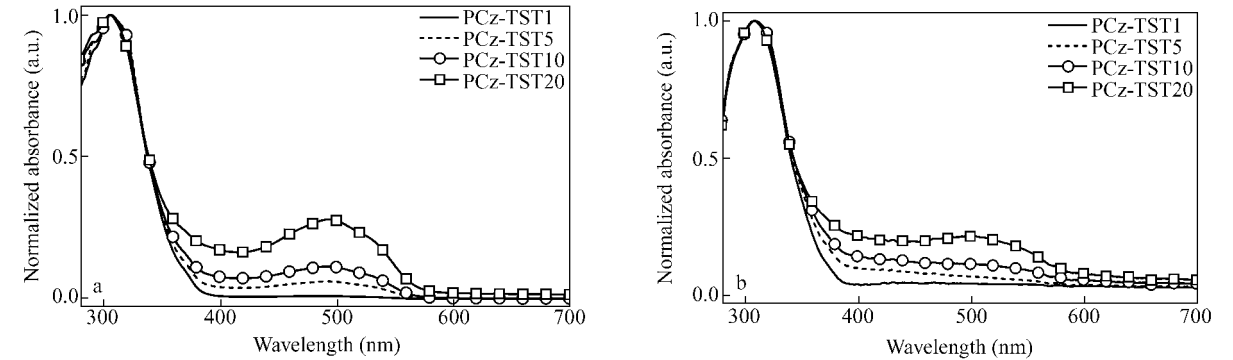


Fig. 1 UV-Vis absorption spectra of the copolymers in THF solution (a) and in solid film (b)

2.3 共聚物的电化学性能

采用循环伏安法测定了共聚物的电化学性质. 在 p-型掺杂过程中测量到共聚物的氧化电位 (E_{ox}), 有关结果列于表 2 中. 4 个聚合物的 E_{ox} 介于 0.59 ~ 0.72 V 之间, 并且 E_{ox} 随 silole 单元含量的增加而下降. 共聚物的 HOMO 能级采用经验公

式($HOMO = -e(E_{ox} + 4.4)$)来计算^[33], 共聚物的 HOMO 介于 -4.99 ~ -5.12 eV 之间(表 2). 实验过程中没有测量到共聚物的 n-型掺杂过程, 为此共聚物的 LUMO 能级的大小由 HOMO 能级与光学带隙间接得出, 4 种共聚物的 LUMO 能级十分接近, 处于 -2.93 eV 附近(表 2).

Table 2 Optical band gaps and electrochemical properties of the films of the copolymers

Copolymer	Optical band gap ^a (eV)	E_{ox} (V)	HOMO ^b (eV)	LUMO ^c (eV)
PCz-TST1	2.18	0.72	-5.12	-2.94
PCz-TST5	2.13	0.65	-5.05	-2.92
PCz-TST10	2.08	0.63	-5.03	-2.95
PCz-TST20	2.06	0.59	-4.99	-2.93

^a Estimated from the onset wavelength of optical absorption of thin solid film; ^b Calculated according to $HOMO = -e(E_{ox} + 4.4)$; ^c Calculated from HOMO level and the optical band gap

2.4 共聚物的光致发光光谱

图 2(a) 是共聚物在四氢呋喃溶液 (4×10^{-5} mol/L) 中的光致发光(PL)光谱. PL 光谱中蓝光部分归属于聚咔唑链段的贡献^[9], 而 570 nm 处的橙

光属于 silole 单元的贡献. 随 silole 单元含量的增加, 共聚物的 PL 光谱中的蓝光不断减弱, 而橙光部分不断增强, 这属于分子内能量转移行为.

图 2(b) 是共聚物固态薄膜的 PL 光谱. PL 光

谱中的蓝光部分大幅减弱,而橙红光发射占主导.不断红移的发光峰反映了聚合物在聚集态具有大幅增强的大分子链间的能量转移贡献.

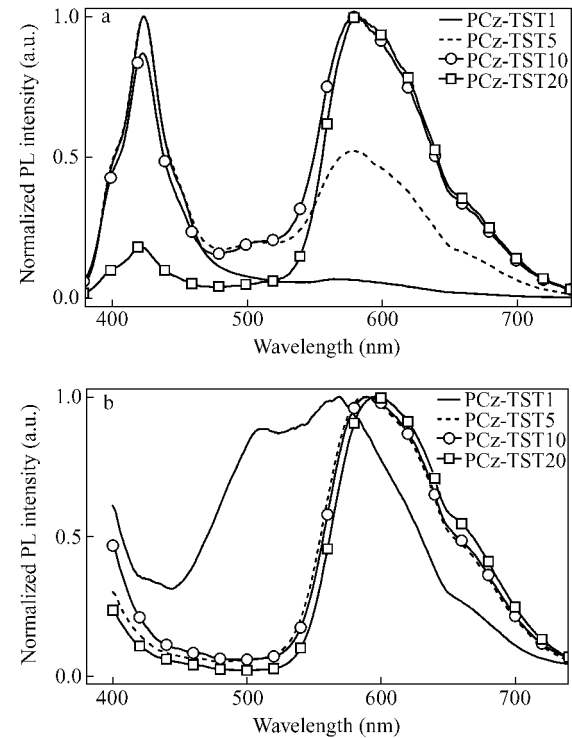


图 2 共聚物的光致发光谱
a) THF 溶液 ; b) 薄固体膜 ; 激发波长 : 375 nm

2.5 共聚物的电致发光性能

利用窄带隙 silole 单元实现红色电致发光的含 silole 聚合物的有关研究报道甚少^[33,39]. 我们在先前的含 silole 的聚芴系列研究中注意到改善红光的效率比较困难,合适的红光光谱的效率均在 0.5 % 以下^[33]. Ohshita 在聚(二噻吩并 silole)研究中也碰到难以实现理想的电致红光发射^[39].

与先前报道的含 silole 聚芴^[33]相比,本研究的含 silole 聚吡唑的薄膜 PL(图 2b)表现出了更红移的荧光发射,这有利于获得更好的电致红光光谱. 采用器件结构为 ITO/PEDOT/PCz-TST/Ba/Al (器件 A) 的电致发光光谱如图 3(a) 所示. PCz-TST1 的发射峰位于 604 nm,随 silole 含量的增加,共聚物的电致发光峰出现红移,PCz-TST5 的发射峰红移到 610 nm,而 PCz-TST10 和 PCz-TST20 均处在 618 nm. 在类似的器件结构中,先前报道的含 silole 聚芴发射峰均在 590 nm 及以下^[33]. PCz-TST 在器件 A 中所能获得的电致发光效率列于表 3 中,PCz-TST10 具有最高的外量子效率,但仅为 0.17 %,该效率也低于含 silole 聚芴在相同器件

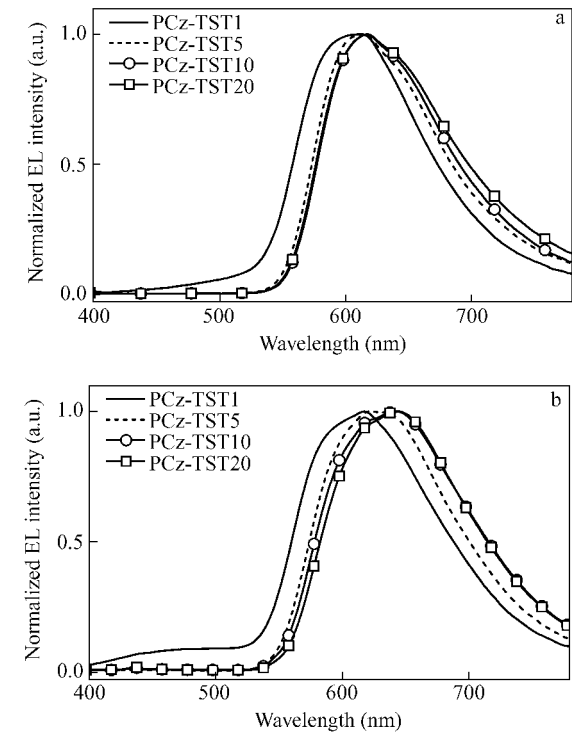


图 3 EL 光谱与器件配置 (a) ITO/PEDOT/PCz-TST/Ba/Al 和 (b) ITO/PEDOT/PCz-TST/TPBI/Ba/Al

结构中的表现 (0.39 %). PCz-TST 共聚物在结构上带有两种有利于空穴传输的单元,分别是聚吡唑主链和位于 silole 上的三苯胺单元,因此 PCz-TST 可能存在激子复合特别靠近阴极的情况,本研究结果表明,采用器件结果 A,单纯靠这些化学结构变化并不利于获得高的电致发光效率. 为此,我们在发光层和阴极之间添加一空穴阻挡层 TPBI(器件 B),由于 TPBI 的 HOMO 能级为 - 6.2 eV,与 PCz-TST 存在大于 1 eV 的空穴势垒,同时 TPBI 也使在发光层中复合的激子能远离阴极. 图 3(b)是器件 B 下的 EL 光谱,引入 TPBI 空穴阻挡层后,EL 光谱均出现了红移,PCz-TST1 的发射峰位于 617 nm,红移了 13 nm,PCz-TST5 的发射峰位于 627 nm,红移了 17 nm,而 PCz-TST10 和 PCz-TST20 均处在 645 nm,红移了 27 nm. 这一红移的 EL 光谱显著改善了电致红光的色纯度,红移的部分原因可能产生于微腔 (microcavity) 效应或者是复合区的改变,同时所引入的 TPBI 层能造成空穴的累积,从而增加 PCz-TST 发光层内的空间电场,而大的空间电场势会导致 silole 分子结构的改变,相应产生 EL 光谱红移. 器件 B 所获得的电致发光效率也列于表 3 中,与器件 A 相比,电致发光效率有很大的提高. 对于 PCz-TST1 和 PCz-TST5,相

关的最大外量子效率提高最为显著,增幅分别超过超 60 倍和 40 倍.在器件 B 中,PCz-TST5 获得了 1.94 % 的最高外量子效率,并且启亮电压未变 (4.6 V),最大亮度则提高到 543 cd/m². PCz-TST5

的最大外量子效率对应的亮度为 17 cd/m²,该器件在适用亮度为 190 cd/m² 下仍具有 1.2 % 的较高效率.在引入 TPBI 的器件 B 中获得了电致发光效率的大幅提高,充分反映了引入 TPBI 的作用.

Table 3 EL properties of the copolymers in two device configurations

Device configuration ^a	Emissive layer	V _{on} ^b (V)	λ _{ELmax} (nm)	η _{ELmax} ^c (%)	LE _{max} ^d (cd/A)	L _{max} ^e (cd/m ²)
A	PCz-TST1	5.2	604	0.03	0.01	78
A	PCz-TST 5	4.6	610	0.04	0.02	46
A	PCz-TST 10	3.5	618	0.17	0.08	232
A	PCz-TST 20	3.0	618	0.11	0.06	240
B	PCz-TST1	4.6	617	1.92	0.95	455
B	PCz-TST 5	4.6	627	1.94	0.97	543
B	PCz-TST 10	4.8	645	1.00	0.50	303
B	PCz-TST 20	3.9	645	0.63	0.32	348

^a Device A = ITO/PEDOT/PCz-TST/Ba/Al ; device B = ITO/PEDOT /PCz-TST/TPBI /Ba/Al ;^b Turn-on voltage ;^c Maximum external quantum efficiency ;
^d Maximum luminous efficiency ;^e Maximum brightness

3 结 论

合成了一种 3,4-位为三苯胺的新型 silole 单体及其与 3,6-咔唑组成的共聚物 PCz-TST. 这些共聚物的光学带隙在 2.06 ~ 2.18 eV 之间,其 PL 光谱具有明显的能量转移特征,固态薄膜能发出单一的橙光,发光峰能红移到 597 nm. 共聚物的 HOMO 能级在 - 4.99 ~ - 5.12 eV 之间,与典型的

空穴阻挡层 TPBI 能形成大于 1.0 eV 的空穴势垒.共聚物在典型器件结构 (ITO/PEDOT/PCz-TST/Ba/Al) 中表现的电致发光效率不高,最大外量子仅为 0.17 %,但在添加了 TPBI 空穴阻挡层的器件中,效率大幅提高到 1.94 %,表现了来自 silole 单元的高效电致红光,同时添加 TPBI 后的 EL 光谱出现红移,改善了红光的色纯度.

REFERENCES

1 Kraft A,Grimsdale A C,Holmes A B. Angew Chem Int Ed,1998,37 402 ~ 428
2 Akcelrud L. Prog Polym Sci,2003,28 875 ~ 962
3 Gustafsson G,Cao Y,Treacy G M,Klavetter F,Colaneri N,Heeger A J. Nature,1992,357 477 ~ 479
4 Coakley K M,McGehee M. Chem Mater,2004,16 4533 ~ 4542
5 Bao Z,Dodabalapur A,Lovinger A J. Appl Phys Lett,1996,69 4108 ~ 4110
6 Ranger M,Rondeau D,Leclerc M. Macromolecules,1997,30 7686 ~ 7691
7 Liu J,Zhou Q,Cheng Y X,Geng Y H,Wang L X,Ma D G,Jing X B,Wang F S. Adv Mater,2005,17 2974 ~ 2978
8 Perepichka I F,Perepichka D F,Meng H,Wudl F. Adv Mater,2005,17 2281 ~ 2305
9 Morin J F,Leclerc M,Ades D,Siove A. Macromol Rapid Commun,2005,26 761 ~ 778
10 Grigalevicius S, Ma L, Qian G, Xie Z, Forster M, Scherf U. Macromol Chem Phys,2007,208 349 ~ 355
11 Huang J, Niu Y, Yang W, Mo Y, Yuan M, Cao Y. Macromolecules,2002,35 6080 ~ 6082.
12 Wang Y,Hou L,Yang K,Chen J,Wang F,Cao Y. Macromol Chem Phys,2005,206 2190 ~ 2198
13 Li H C,Zhang Y G,Hu Y F,Ma D G,Wang L X,Jing X B,Wang F S. Macromol Chem Phys,2004,205 247 ~ 255
14 Jenekhe S A,Lu L,Alam M M. Macromolecules,2001,34 7315 ~ 7324
15 Meng H,Chen Z K,Liu X L,Lai Y H,Chua S J,Huang W. Phys Chem Chem Phys,1999,1 3123 ~ 3127
16 Ahn T,Song S Y,Shim H K. Macromolecules,2000,33 6764 ~ 6771
17 Morin J F,Leclerc M. Macromolecules,2002,35 8413 ~ 8417
18 Lu J,Tao Y,D'orio M,Li Y,Ding J,Day M. Macromolecules,2004,37 2442 ~ 2449
19 Liu Z,Zou J,Chen J,Huang L,Peng J,Cao Y. Polymer,2008,49 1604 ~ 1610
20 Yamaguchi S,Tamao K. J Chem Soc Dalton Trans,1998,(22) 3693 ~ 3702
21 Luo J,Xie Z,Lam J W Y,Cheng L,Chen H,Qiu C,Kwok H S,Zhan X,Liu Y,Zhu D,Tang B Z. Chem Commun,2001,(18) 1740 ~ 1741

22 Yu G,Yin S,Liu Y,Chen J,Xu X,Sun X,Ma D,Zhan X,Peng Q,Shuai Z,Tang B,Zhu D,Fang W,Luo Y.J Am Chem Soc,2005,127 6335 ~ 6346

23 Chen J,Law C C W,Lam J W Y,Dong Y,Lo S M F,Williams I D,Zhu D,Tang B Z.Chem Mater,2003 15 1535 ~ 1546

24 Chen J,Xu B,Yang K,Cao Y,Sung H H Y,Williams I D,Tang B Z.J Phys Chem B,2005,109 17086 ~ 17093

25 Toal S J,Jones K A,Magde D,Trogler W C.J Am Chem Soc,2005,127 11661 ~ 11665

26 Chen J,Cao Y.Sens Actuators B,2006,114 65 ~ 70

27 Murata H,Kafafi Z H,Uchida M. Appl Phys Lett,2002,80 189 ~ 191

28 Chen J,Cao Y. Macromol Rapid Commun,2007,28 1714 ~ 1742

29 Sohn H,Calhoun R M,Sailor M J,Trogler W C. Angew Chem Int Ed,2001,40 2104 ~ 2105

30 Chen J,Xie Z,Lam J W Y,Law C C W,Tang B Z. Macromolecules,2003,36 1108 ~ 1117

31 Liu M S,Luo J,Jen A K Y. Chem Mater,2003,15 3496 ~ 3500

32 Xu C,Yamada H,Wakamiya A,Yamaguchi S,Tamao K. Macromolecules,2004,37 8978 ~ 8983

33 Wang F,Luo J,Yang K,Chen J,Huang F,Cao Y. Macromolecules,2005,38 2253 ~ 2260

34 Wang E G,Li C,Mo Y,Zhang Y,Ma G,Shi W,Peng J B,Yang W,Cao Y. J Mater Chem,2006,16 4133 ~ 4140

35 Usta H,Lu G,Facchetti A,Marks T J. J Am Chem Soc,2006,128 9034 ~ 9035

36 Chen R F,Fan Q L,Liu S J,Zhua R,Pu K Y,Huang W. Synth Met,2006,156 1161 ~ 1167

37 Liu Z,Wang L,Chen J,Wang F,Ouyang X,Cao Y. J Polym Sci,Part A Polym Chem,2007,45 756 ~ 767

38 Yamaguchi S,Endo T,Uchida M,Izumizawa T,Furukawa K,Tamao K. Chem Eur J,2000,6 1683 ~ 1692

39 Ohshita J,Hamamoto D,Kimura K,Kunai A. J Organomet Chem,2005,690 3027 ~ 3032

HIGHLY EFFICIENT RED LIGHT-EMITTING DIODES BASED ON
SILOLE-CONTAINING POLYCARBAZOLE

LIU Zhitian, ZOU Jianhua, CEHN Junwu, LIU Yongqiang, PENG Junbiao, CAO Yong

(Institute of Polymer Optoelectronic Materials & Devices, Key Laboratory of Specially Functional Materials of Ministry of Education,
South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Abstract A new 2,5-dithienylsilole (TST) with triphenylamine substituents at the 3,4-positions was synthesized. The TST was utilized to construct conjugated silole-containing poly(3,6-carbazole)s PCz-TST with TST contents of 1% ~ 20%. The weight-average molecular weights of the PCz-TST were between 9000 and 10600, with polydispersity index between 1.3 and 1.5. Optoelectronic properties of the PCz-TST, such as UV absorption, cyclic voltammetry, photoluminescence (PL) and electroluminescence (EL) were investigated. The main absorption peaks of PCz-TST, which were ascribed to the contribution of the carbazole segments, were at 305 nm, while the absorption of the TST units was around 498 nm. The optical band gaps of the PCz-TST were between 2.06 ~ 2.18 eV. PL spectra of the copolymers showed excitation energy transfer from the carbazole segments to the silole units, displaying one orange peak for the film PL spectra. The peak positions of red EL spectra were between 604 ~ 645 nm, showing obvious red-shifts relative to the PL spectra. HOMO levels of PCz-TST were between -4.95 eV and -5.09 eV, with more than 1 eV energy barrier for holes to enter TPBI blocking layer. In EL devices with a configuration of ITO/PEDOT/PCz-TST/TPBI/Ba/Al, a maximum external quantum efficiency of 1.94% was achieved for the copolymer with 5% TST. The TPBI hole blocking layer largely improved the efficiency of the exciton formation, from which the highly efficient red EL from the silole units could be displayed. Red shifted EL spectra were found for the introduction of the TPBI layer, from which the color purity of red light was modified.

Keywords Poly(3,6-carbazole), Silole, Copolymer, Polymeric light-emitting diode (PLED)